

CONCRETE ADMIXTURE

CON. US 5,092,934

Publication number: JP1113419

Publication date: 1989-05-02

Inventor: FURUHASHI TAKAHIRO; KAWADA KAZUSHIGE;
TAWARA SUSUMU; TAKEUCHI TORU; TAKAHASHI
YUJI; ADACHI TOSHIKAZU; TERACHI TSUTOMU

Applicant: FUJISAWA PHARMACEUTICAL CO

Classification:

- international: C04B24/22; C08G14/06; C04B24/00; C08G14/00;
(IPC1-7): C04B24/22; C08G14/06

- european: C04B24/22; C08G14/06

Application number: JP19880238521 19880922

Priority number(s): GB19870022608 19870925

Also published as:



EP0308915 (A2)
US5092934 (A1)
US4936918 (A1)
EP0308915 (A3)
EP0308915 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract of JP1113419

PURPOSE: To obtain the title admixture capable of improving consistency of a cement compsn. and reducing the change in flow characteristics such as slump loss with time, by polymerizing two specified compd. with formaldehyde. **CONSTITUTION:** The title admixture comprising an aminoarylsulfonic acid-phenol- formaldehyde condensate is obtd. by polymerizing 20-70pts.wt. compd. of formula I (wherein R<1> is formula II-III; R is H or a lower alkyl group) or its salt (e.g., 4-amino-benzenesulfonic acid), 10-50pts.wt. compd. of formula IV (wherein R<2> is R<1>, a lower alkoxy, hydroxy or carboxyl group) or its salt (e.g., phenol) and 10-40pts.wt. formaldehyde in an aq. medium by warming or heating.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-113419

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)5月2日

C 08 G 14/06
C 04 B 24/22

NDE

2102-4J
Z-6512-4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全10頁)

⑭ 発明の名称 コンクリート混和剤

⑯ 特 願 昭63-238521

⑰ 出 願 昭63(1988)9月22日

優先権主張 ⑱ 1987年9月25日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8722608

⑳ 発明者	古 橋 隆 宏	大阪府吹田市津雲台2-4-7
㉑ 発明者	河 田 和 茂	兵庫県宝塚市平井2-8-10
㉒ 発明者	田 原 進	茨城県つくば市並木4-13-1
㉓ 発明者	竹 内 徹	茨城県つくば市並木4-15-1 ニューライフ並木202号
㉔ 発明者	高 橋 雄 二	茨城県つくば市梅園2-5-4 ニューライフ梅園202号
㉕ 発明者	安 達 利 和	大阪府茨木市上泉町6-20 ラインハイム132
㉖ 発明者	寺 地 務	大阪府豊能郡豊能町光風台6-20-6
㉗ 出 願 人	藤沢薬品工業株式会社	大阪府大阪市東区道修町4丁目3番地
㉘ 代 理 人	弁理士 青 木 高	

明 細 書

1. 発明の名称

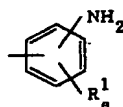
コンクリート混和剤

2. 特許請求の範囲

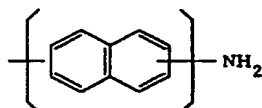
1) 一般式:



[式中、 R^1 は式:

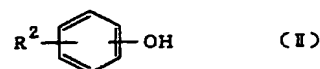


(式中、 R^1 は水素または低級アルキルを意味する) または式:



で示される基を意味する] で示される化合物またはその塩20ないし70重量部、

一般式:

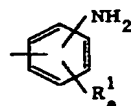


(式中、 R^2 は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、ヒドロキシまたはカルボキシを意味する) で示される化合物またはその塩10ないし50重量部およびホルムアルデヒド10ないし40重量部を重合させて製造したアミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物。

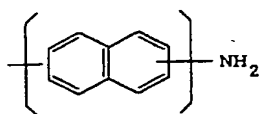
2) 一般式:



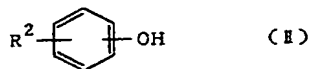
[式中、 R^1 は式:



(式中、 R^1 は水素または低級アルキルを意味する) または式:



で示される基を意味する]で示される化合物が4-アミノベンゼンスルホン酸であり、一般式:

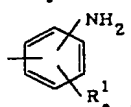


(式中、 R^2 は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、ヒドロキシまたはカルボキシを意味する)で示される化合物がフェノールである特許請求範囲第1項の縮合物。

3) 一般式:



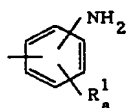
[式中、 R^1 は式:



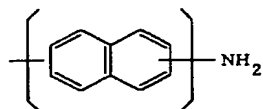
4) 一般式:



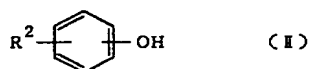
[式中、 R^1 は式:



(式中、 R^1_a は水素または低級アルキルを意味する)または式:

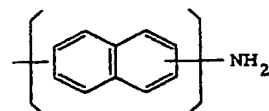


で示される基を意味する]で示される化合物が4-アミノベンゼンスルホン酸であり、一般式:



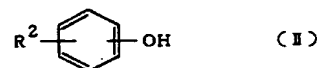
(式中、 R^2 は水素、低級アルキル、低級アルコ

キシ、ヒドロキシまたはカルボキシを意味する)または式:



で示される基を意味する]で示される化合物またはその塩20ないし70重量部、

一般式:



(式中、 R^2 は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、ヒドロキシまたはカルボキシを意味する)で示される化合物またはその塩10ないし50重量部およびホルムアルデヒド10ないし40重量部を重合させて製造したアミノスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物を含むことを特徴とする良好な流動性を有するコンクリートまたはモルタルまたはセメントペーストを製造するためのコンクリート混和剤。

キシ、ヒドロキシまたはカルボキシを意味する)で示される化合物がフェノールである特許請求範囲第3項のコンクリート混和剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明はセメント組成物、例えばコンクリート、モルタル、セメントペーストなどに混入するためのコンクリート混和剤に関する。

[発明が解決しようとする課題]

さらに詳細には、この発明はセメント組成物のコンシステンシーを改良し、かつ時間の経過によるスランプロスのような流動性変化を低減するコンクリート混和剤に関する。

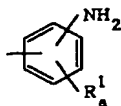
さらに明確に述べると、この発明のコンクリート混和剤をセメント組成物に添加すると、セメント組成物のスランプが増加し、セメント組成物が長時間にわたってスランプロスなく輸送可能になり、さらにまたこのコンクリート混和剤はセメント施工中所望の場所にセメント組成物をポンプ移送することを容易にする。

[課題を解決するための手段]

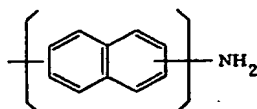
この発明のコンクリート混和剤に含まれるアミノアリアルスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物(以下、ASPFCと略記する)は一般式:



[式中、 R^1 は式:



(式中、 R^1_a は水素または低級アルキルを意味する)または式:



で示される基を意味する]で示される化合物またはその塩20ないし70重量部、

スランブrossのような流動性変化が低減できる、さらに好ましいコンクリート混和剤を見出し、この発明を完成した。

この明細書の以上および以下の記載において、この発明の範囲内に包含される種々の定義を以下詳細に説明する。

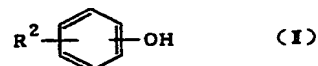
「低級」とは、特に指示がなければ、炭素原子1個ないし6個を有する基を意味するものとして使用する。

好適な「低級アルキル」としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第三級ブチル、ペンチル、ヘキシルなどのような炭素原子1個ないし6個を有する直鎖または分枝鎖アルキルが挙げられる。

好適な「低級アルコキシ」としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、ヘキシルオキシ等のような直鎖または分枝鎖アルコキシが挙げられる。

ASPFCは化合物(I)20ないし70重量部、化合物

一般式:



(式中、 R^2 は水素、低級アルキル、低級アルコキシ、ヒドロキシまたはカルボキシを意味する)で示される化合物またはその塩10ないし50重量部およびホルムアルデヒド10ないし40部を重合させて製造される縮合物である。

この発明のASPFCはそれを添加したセメント組成物の粘度を明らかに低減させるので、セメント組成物の単位水量を減少させることが可能となり、これにより得られた硬化したセメント組成物の圧縮強度が非常に大きくなる。

現今までにこの技術分野においては種々の種類のコンクリート混和剤が公知ではあるが、これらはセメント組成物のコンシステンシーの改良および時間の経過によるスランブrossのような流動性の変化防止の点で不十分であった。

この発明の発明者は研究を重ねて、より良好なコンシステンシーを有し、かつ時間の経過による

(II)10ないし50重量部およびホルムアルデヒド10ないし40重量部を水性条件で加温下または加熱下で重合させることにより製造することができる。

[作用]

この発明のASPFCの有用性を示すために、代表的ASPFCのモルタルおよびコンクリートについての試験結果を以下に示す。

試験1 モルタルスランブ試験

(1) 試験法

コンシステンシーをモルタルスランブ試験法により20℃で測定し、試験化合物を含むモルタルのスランブを、試験化合物無添加モルタルのスランブと比較した。

試験に使用した材料およびモルタルは、JIS R5210規定の 普通ポルトランドセメント700g、川砂(比重 2.63、粗粒率 2.66)1960gおよび水または試験化合物2.8gを含む水溶液339.5mlであった。

JIS R5201の標準法に従って成分を機械混合してモルタルを製造した。

モルタルスランブを底部直径100mm、頭部直径50mm、高さ150mmの、標準型の半分の寸法のスランブコーンを用いて測定した。

試験モルタルの空気量を重量法により測定した。

スランブおよび空気量の最初の測定後、モルタルを混合ボウル中に回収して60分間放置し、次いでボウル中混合スプーンで再混合した。

スランブおよび空気量を前記のようにして再度測定した。

(2) 試験結果

試験結果を表1に示す。

表 1

試験化合物 (実施例番号)	スランブ (cm)		空気量 (%)	
	0 分	60分	0 分	60分
1	9.6	8.5	2.7	2.2
2	10.2	7.4	2.2	1.8
3	9.3	7.4	4.1	3.1
4	10.7	7.9	2.8	1.1
5	9.3	6.3	2.4	2.1

試験化合物 (実施例番号)	スランブ (cm)		空気量 (%)	
	0 分	60分	0 分	60分
6	8.2	5.5	2.5	1.6
7	9.9	6.9	2.2	2.1
8	8.5	5.6	3.0	2.3
9	10.6	8.8	1.5	1.6
10	8.8	6.3	2.4	1.9
11	10.6	8.5	2.2	1.7
12	10.2	7.8	1.6	1.1
13	11.0	8.9	2.1	1.3
14	9.7	6.8	2.3	1.7
15	10.6	10.8	1.8	1.0
16	11.2	9.9	1.5	1.0
17	11.3	10.2	1.0	0.8
18	10.7	10.8	2.0	1.0
19	11.4	8.5	1.6	2.0
20	9.9	9.1	3.5	2.3
21	9.4	9.7	3.2	2.0
22	11.0	10.8	2.2	1.4
23	11.4	9.7	1.1	0.9

試験化合物 (実施例番号)	スランブ (cm)		空気量 (%)	
	0 分	60分	0 分	60分
24	10.3	7.9	0.7	0.9
25	10.3	7.4	0.5	0.7
26	11.6	8.8	1.2	1.5
27	10.9	6.9	1.5	2.9
28	8.3	4.8	3.5	2.7
29	8.7	5.1	10.9	6.1
30	9.7	6.2	4.0	2.8
31	11.7	10.5	1.9	1.6
32	12.6	11.6	0.3	0.1
33	12.0	10.6	1.2	1.0
34	9.7	7.7	2.9	1.9
35	10.2	8.0	2.0	1.2
36	11.8	9.2	0.2	0.6
37	6.8	3.0	3.8	3.1
38	7.4	5.4	2.0	2.6
39	7.2	3.2	4.0	3.0
試験化合物 無添加モルタル	3.5	-	2.7	-

試験 2 コンクリート試験

(1) 試験法

試験化合物を含むコンクリートのコンシステンシーを、試験化合物無添加コンクリートのコンシステンシーと比較し、コンクリートのスランブロス（流動性の時間的変化）を、単位水量を増加させることにより同じ初期スランブに調整した対照コンクリートのスランブロスと比較した。

試験に使用した材料は下記のとおりである。

セメント：異なる製造業者3社からの、JIS R5210に規定の 普通ポルトランドセメントの混合物。

細骨材：川砂

比重：2.64

粗粒率：2.75

粗骨材：碎石

比重：2.67

粗粒率：6.70

コンクリートの配合を表2に示す。

表 3

コンクリート	試験化合物 量対セ メント重 量比(%)	空気 量 (%)	スランブ (cm)			
			0	30	60	90(分)
試験化合物無添加コ ンクリート	-	1.2	8.0			
実施例16 の化合物	0.4	0.7	20.5	20.0	20.0	19.5
実施例20 の化合物	0.4	1.3	21.0	20.0	20.0	20.0
実施例31 の化合物	0.4	1.2	20.5	20.5	20.5	19.5
対照コンクリート	-	0.8	20.5	17.5	15.5	14.0

表 2 . コンクリートの配合比

コンクリート	W / C (%)	a / a (%)	単位重量 (kg / m ³)			
			W	C	S	G
試験化合物 無添加コ ンクリート	58.1	49	186	320	909	957
対照 コンクリート	66.3	49	212	320	875	921

W : 水、C : セメント、S : 粗骨材、G : 細骨材
a/a : 細骨材の骨材に対する容積比 (骨材は細骨材と粗骨材とを合
せ)

特開平1-113419 (5)

コンクリートは、セメント、骨材および水または試験化合物を含む水を強制パン型ミキサー中、30ℓの規模で1.5分間攪拌して製造し、練り板中に放置した。

初期スランブおよびスランブの時間的变化 (30分間隔で1.5時間) を練り板内で切り返した後測定した。

(2) 試験結果

試験結果を表 3 に示す。

上記試験結果から明らかなように、この発明の ASPFC はセメント組成物のコンシステンシーを改良し、時間の経過によるコンクリートのスランブロスを対照コンクリートに比して低減する。

表 3 に示した試験結果から、ASPFC は空気速行なしに単位水量を非常に減少せしめた。

良好な流動性を有するコンクリートは ASPFC (セメントの 0.01 ないし 2.0%、好ましくはセメントの 0.1 ないし 0.6%) を通常のコンクリートと混和することにより製造することができる。

前記通常のコンクリートはセメント (5-30%)、粗骨材 (30-60%)、細骨材 (20-50%)、水 (4-10%)、ならびに空気速行剤 (セメントの 0-1%) および/または減水剤 (セメントの 0-1%) を含むものであればよい。

良好な流動性を有するモルタルは ASPFC (セメントの 0.01 ないし 1.0%、好ましくはセメントの 0.1 ないし 0.6%) を通常のモルタルと混和することにより製造することができる。

前記通常のモルタルはセメント (15-55%)、水

(5-30%)、砂(35-75%)、ならびに空気運
行剤(セメントの0-1%)および/または減水
剤(セメントの0-2%)を含むものであればよ
い。

良好な流動性を有するセメントペーストは
ASPFC(セメントの0.01ないし2.0%、好ましくは
0.1ないし0.6%)を通常のセメントペーストと混
和することにより製造することができる。

前記通常のセメントペーストはセメント(20-
84%)および水(80-16%)を含むものであれば
よい。

セメントとしては、普通ポルトランドセメン
ト、早強セメント、起早強セメント、中腐蝕セメ
ント、耐硫酸塩セメント、高炉セメント、フライ
アッシュセメント、およびシリカセメント、さら
にシリカヒューム、石粉などの混和剤を含むセメ
ントが挙げられる。

[実施例]

以下実施例に従ってこの発明のASPFCの製造例
を説明する。

実施例1

4-アミノベンゼンスルホン酸(8.66g)および
フェノール(4.70g)の水(30ml)中混合物に、水
酸化ナトリウム20%水溶液(10.20g)を加え、こ
の溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.1に
調整する。溶液の重量を水で56.00gに調整して
加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶
液(8.10g)を還流下に加え、反応混合物を還流
下7.5時間攪拌する。溶液を室温に冷却し、20%
水酸化ナトリウム水溶液(3.26g)でpH11.0に
調整し、40°Cで濃縮して縮合物の水溶液(49.40
g)を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホ
ルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.49

縮合物の水溶液の粘度：8.9cp、25°C、30%

分子量：Mv：1976、Mn：833

実施例1と同様にして実施例2ないし14の結果
を得る。

分子量はゲル透過法によって求めた。

Mv：重量平均分子量、Mn：数平均分子量

標準：ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

粘度：溶液の粘度はビスコニックED型粘度計
(東京計器社製)により25°Cで30%水溶
液においてcpとして測定した。

実施例15

4-アミノベンゼンスルホン酸(594.8g)お
よびフェノール(323.2g)の水(2000ml)中混
合物に、20%水酸化ナトリウム水溶液(704.0g)
を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウムで
pH8.1に調整する。溶液の重量を水で3850.0gに
調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデ
ヒド水溶液(557.4g)を還流下に加え、反応混
合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混
合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶
液(252.5g)でpH11.0に調整し、3時間還流し
て(第2工程)縮合物の水溶液(4659.9g)を得
る。

4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホ

実施例番号	原料単量体	縮合物の水溶液の粘度	初期pH	反応時間	粘度	分子量	Mn	Mv
2	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	1：1：2	8.3	7.5	9.4	3264	1957	
3	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	1：1：2	7.9	7.5	10.3			
4	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	1：1：2	8.1	7.5	10.3			
5	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	1：1：2	8.1	7.0	10.1			
6	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	1：1：2	8.1	7.5	8.9			
7	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	1：1：2	8.1	7.5	10.4			
8	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	1：1：2	8.1	7.5	8.2			
9	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	1：1：2	8.5	7.5	8.8			
10	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	1：1：2	7.7	7.5	10.6			
11	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	1：1：2	8.1	7.5	10.0			
12	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	1：1：2	8.1	7.5	9.8			
13	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	1：1：2	8.1	7.5	9.1			
14	4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率	1：1：2	8.1	7.5	10.6			

ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.49

分子量：Mw：4336，Mn：943

実施例15と同様にして実施例16ないし23の結果を得る。

(以下余白)

実施例番号	原料単量体 4-アミノベンゼンスルホン酸： ピロカテコール： ホルムアルデヒドの比率	原料単量体の水： 比率	配合条件				生成した縮合物	
			第1工程 初期 pH	反応時間	第2工程 初期 pH	反応時間	粘度	分子 量
16	1：1：2	1：2.49	8.1	7.5	10.0	1.0	3.7 ^{*1}	1000
17	1：1：2	1：2.49	8.1	7.5	10.0	3.0	3.7 ^{*1}	899
18	1：1：2	1：2.49	8.1	7.5	11.0	1.0	3.9 ^{*2}	737
19	1：2：3	1：2.55	8.1	7.5	11.0	3.0		898
20	1：1：2	1：2.49	8.1	7.5	12.0	1.0		1920
21	1：1：2	1：2.49	8.1	7.5	12.0	3.0		2034
22	1：1：2	1：2.49	8.1	7.5	11.0	5.0		
23	1：1：2	1：2.49	8.1	7.5	10.0	5.0		

粘度：*1：25℃、22.3%、*2：25℃、21.5%

実施例24

4-アミノベンゼンスルホン酸(17.32g)およびピロカテコール(11.01g)の水(60ml)中混合物に、20%水酸化ナトリウム水溶液(21.12g)を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.1に調整する。溶液の重量を水で119.20gに調整して加熱する。溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する。さらに、これに37%ホルムアルデヒド水溶液(8.12g)を還流下に加え、還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(7.72g)でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(151.30g)を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸：ピロカテコール：
ホルムアルデヒドの比率：1：1：3

原料単量体：水の比率：1：2.45

縮合物の水溶液の粘度：36.3cp，25℃，30%水溶液

分子量：Mw：5832

実施例25

4-アミノベンゼンスルホン酸(34.64g)およびヒドロキノン(22.02g)の水(122ml)中混合物に：20%水酸化ナトリウム水溶液(40.92g)を加え、混合物を50℃で攪拌する。この溶液を0.1N水酸化ナトリウムでpH8.03に調整する。溶液の重量を水で238.40gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(32.46g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(25.04g)でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(295.90g)を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸：ヒドロキノン：
ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.52

縮合物の水溶液の粘度：23.9cp，25℃，30%水溶液

分子量：Mw：4895

実施例26

3-アミノベンゼンスルホン酸(17.32g)およびフェノール(9.41g)の水(55ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(20.41g)を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.1に調整する。溶液の重量を水で112.10gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下9.25時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(5.14g)でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(133.50g)を得る。

3-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.49

分子量：Mw：4891、Mn：1091

実施例27

2-アミノベンゼンスルホン酸(17.32g)およびフェノール(9.41g)の水(54ml)中混合物

gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(3.08g)でpH11.0に調整し、1時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(137.60g)を得る。

2-アミノベンゼンスルホン酸：m-クレゾール：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.52

縮合物の水溶液の粘度82.8cp、25°C、30%

実施例29

2-アミノ-5-メチルベンゼンスルホン酸(18.72g)およびフェノール(9.41g)の水(61ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(20.00g)を加え、混合物を50°Cで攪拌する。この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH7.92に調整する。溶液の重量を水で118.30gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間

に20%水酸化ナトリウム水溶液(20.39g)を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.1に調整する。溶液の重量を水で112.10gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下9.25時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(5.26g)でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(133.60g)を得る。

2-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒド比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.49

分子量：Mw：5078、Mn：1180

実施例28

2-アミノベンゼンスルホン酸(17.32g)およびm-クレゾール(10.83g)の水(63ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(20.30g)を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.1に調整する。溶液の重量を水で118.30

攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(8.40g)でpH11.0に調整し、1時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(142.90g)を得る。

2-アミノ-5-メチルベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.53

縮合物の水溶液の粘度13.8cp、25°C、30%水溶液
分子量Mw：11870

実施例30

4-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸(22.33g)およびフェノール(9.41g)の水(73ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(19.90g)を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.1に調整する。溶液の重量を水で134.20gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水

特開平1-113419 (9)

溶液 (11.50 g) で pH11.0 に調整し、1 時間還流して (第 2 工程) 縮合物の水溶液 (162.10 g) を得る。

4-アミノ-1-ナフトレンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.61

分子量：Mv：2175

実施例 31

4-アミノベンゼンスルホン酸 (303.1 g) およびフェノール (164.7 g) の水 (115ml) 中混合物に 20% 水酸化ナトリウム水溶液 (357.0 g) を加え、混合物を 70℃ で攪拌する。この溶液を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液で pH7.65 に調整する。溶液の重量を水で 990.7 g に調整して加熱する。この溶液に 37% ホルムアルデヒド水溶液 (284.0 g) を還流下に加え、反応混合物を還流下 2 時間攪拌する (第 1 工程)。混合物を室温に冷却し、20% 水酸化ナトリウム水溶液 (184.4 g) で pH11.0 に調整し、1 時間還流して (第 2 工程) 縮合物の水溶液 (1459.1 g) を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸：フェノール：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：0.98

分子量：Mv：3572、Mn：918

実施例 31 と同様にして実施例 32 ないし 35 の結果を得る。

実施例番号	原料単量体		重 合 条 件				生 成 し た 縮 合 物		
			第 1 工 程		第 2 工 程		粘 度	分 子 量	
4-アミノベンゼン スルホン酸 ：フェノール ：ホルムアルデヒ ドの比率	原料単量 体：水の 比率	初期 pH	反応 時間	初期 pH	反応 時間		Mn	Mv	
32	0.8：1.2：2.2	1：0.99	7.65	2.0	11.0	1.0	27.2	4513	
33	0.8：1.2：2.4	1：0.97	7.65	2.0	11.0	1.0	17.1	4223	
34	1.2：0.8：2	1：0.95	7.65	2.0	11.0	1.0	5.4		4676
35	1：1：1.8	1：1.00	7.65	2.0	11.0	1.0	7.2		834

実施例 36

4-アミノベンゼンスルホン酸 (17.32 g) および m-クレゾール (10.80 g) の水 (173.2ml) 中混合物に 20% 水酸化ナトリウム水溶液 (20.45 g) を加え、混合物を 85℃ で攪拌する。この溶液を 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液で pH7.2 に調整して加熱する。この溶液に 37% ホルムアルデヒド水溶液 (16.23 g) を還流下に加え、反応混合物を還流下にて 7.5 時間攪拌する (第 1 工程)。混合物を室温に冷却し、20% 水酸化ナトリウム水溶液 (2.87 g) で pH11.0 に調整し、3 時間還流して (第 2 工程) 縮合物の水溶液 (240.90 g) を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸：m-クレゾール：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：5.23

縮合物の水溶液の粘度 8.8cp、25℃、30% 水溶液

分子量：Mv：8981、Mn：858

実施例 37

3-アミノベンゼンスルホン酸 (17.32 g) お

よびサリチル酸(13.80g)の水(52ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(40.60g)を加え、この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH8.20に調整する。溶液の重量を水で131.30gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(16.23g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(1.03g)でpH11.2に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(148.60g)を得る。

3-アミノベンゼンスルホン酸：サリチル酸：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.26

縮合物の水溶液の粘度：4.1cp、25°C、21.5%水溶液

分子量：Mw：1110、Mn：562

実施例38

4-アミノベンゼンスルホン酸(8.65g)およびグアヤコール(6.20g)の水(117.3ml)中混

の重量を水で73.80gに調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(8.12g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸：サリチル酸：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：2.27

縮合物の水溶液の粘度：5.7cp、25°C、30%水溶液

分子量：Mw：1464、Mn：552

合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(10.24g)を加え、混合物を80°Cで攪拌する。この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH7.51に調整して加熱する。この溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液(8.12g)を還流下に加え、反応混合物を還流下7.5時間攪拌する(第1工程)。混合物を室温に冷却し、20%水酸化ナトリウム水溶液(9.39g)でpH11.0に調整し、3時間還流して(第2工程)縮合物の水溶液(93.30g)を得る。

4-アミノベンゼンスルホン酸：グアヤコール：ホルムアルデヒドの比率：1：1：2

原料単量体：水の比率：1：6.56

縮合物の水溶液の粘度：9.3cp、25°C、30%水溶液
分子量：Mw：1215、Mn：432

実施例39

4-アミノベンゼンスルホン酸(8.65g)およびサリチル酸(6.91g)の水(24ml)中混合物に20%水酸化ナトリウム水溶液(20.12g)を加え、混合物を75°Cで攪拌する。この溶液を0.1N水酸化ナトリウム水溶液でpH7.58に調整する。溶液

出 願 人 藤沢薬品工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 青 木 高

